

公 告 本

申請日期	87.2.27
案 號	87102870
類 別	L 25

A4
C4

496885

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明名稱	中 文	含填料之聚乙烯組合物
	英 文	FILLED POLYETHYLENE COMPOSITIONS
二、發明人	姓 名	(1)約翰 O. 畢瑟 (2)羅伯 R. 托利 (3)詹姆斯 R. 貝特 (4)愛德恩 R. 費格
	國 籍	美 國
三、申請人	住、居所	(1)美國德州休士頓市班克斯2115號 (2)美國德州傑克森湖湖邊大道606號 (3)美國路易斯安那州貝騰洛夫·伍斑道9165號 (4)美國路易斯安那州貝騰洛夫·勃根地5722號
	姓 名 (名稱)	美商·陶氏化學國際有限公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國密西根州密德蘭市·艾伯特路陶氏中心2030號
	代 表 人 姓 名	史蒂芬 S. 葛拉思

裝

訂

線

承辦人代碼：	
大類：	
I P C分類：	

B6

本案已向：

美 國（地區）申請專利，申請日期：1997,2,28 案號：60/039,586，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：_____，寄存日期：_____，寄存號碼：_____

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係有關於聚乙烯組合物。本發明係特別有關於以礦物質高度充填之聚乙烯組合物。

迄今，聚氯乙烯(PVC)樹脂常用作含礦物質填料的樹脂組合物之基本樹脂，由於它能接受較高程度的這類填料。例如，包括PVC和一礦物質填料諸如SiO₂、BaSO₄、和CaCO₃的組合物已用於地磚和護板應用中，由於PVC的高衝擊強度、抗磨損和撓曲性，配合與增加的填料負載有關之損失價值。

然而，有數原因使PVC受到評議。例如，在PVC主鏈結構中出現的氯原子使它再熔、再擠壓和再生有困難，並導致低熱穩定性。另外，當PVC燃燒時，有釋出有毒物質之不利趨勢，諸如氫氯酸。更者，PVC典型地含一增塑劑來改良其撓曲性，此增塑劑可能從填土用PVC中瀝濾而導致泥土和／或水污染。PVC進一步的缺點是它是熱敏的，因此在模製過程中較不含鹵素的聚合物需要更嚴謹的溫度控制。

有鑑於上述缺點，工業上發現以不含鹵素的PVC取代物之優點，它容易再生卻不失其物理性能。

美國專利第4,847,317 (Dokurno等人)揭露含填料的熱塑組合物，包括：(a) 30-90份乙烯聚合物，(b) 10-70份接枝改質的乙烯聚合物，和(c) 基於(a)和(b)之量的20-70%重量填料。工業者發現組合物之優點是其填料容忍量大於70%重量。工業者更進一步發現組合物之優點是當它使用少於10%重量官能化之聚乙烯，更理想是少於3%重量官

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (2)

能化的聚乙烯時，能達到預期表現。

美國專利第4,379,190 (Schenck I)教導了含填料的熱塑組合物包括：(a) 5-60%重量至少二種乙烯共聚物之混合物，有特定的極性共聚單體含量，(b) 40-90%重量填料，和(c) 0-15%重量增塑劑。當填料出現的量超過75%重量，Schenck要求增塑劑出現的量至少為1%重量，增塑劑之程度在3至10%重量為理想，而增塑劑程度在4和8%重量之間最理想。

美國專利第4,403,007 (Coughlin)敘述含填料的熱塑組合物，包括：5-55%重量的乙烯與一官能化的共聚單體之共聚物，1-15%重量增塑劑，和40-90%重量之填料。

美國專利第4,438,228 (Schenck II)揭露一含填料的熱塑組合物，可用於，例如，汽車地毯的消音護板，包括：(a) 5-55%重量的一乙烯/ α -烯烴共聚物，(b) 2-12%重量增塑劑，和(c) 40-90%重量填料。

PCT發表的WO 96/04419揭露了使用基本上為線型的乙烯聚合物用於鋪地的護板材料。雖然PCT發表中認為在護板材料中基本上為線型的乙烯聚合物之可能用量包括高達85%重量之填料，但在諸例中並未採用超過65%重量之填料。

相反於Schenck I、Schenck II、和Coughlin之教導，工業者另外發現在一含填料的無增塑劑的熱塑組合物之優點，即在一熱塑組合物中含少於3%重量，特別是少於1%重量增塑劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (3)

然而，上列參考的組合物中，並未教導或揭露基本上無鹵素、含高填料的、無增塑劑，以聚乙烯為主的組合物能獲得高撓曲性。

本發明的一方面是一無增塑劑的聚乙烯組合物，其特徵在於包含：

(A) 從5%重量至70%重量之至少一均勻的乙烯/ α -烯烴共聚物，它具：

(i) 密度從0.85 g/cm³至0.92 g/cm³，

(ii) 分子量分佈(M_w/M_n)小於3.5，

(iii) 熔化指數從0.1克/10分鐘至175克/10分鐘，

(iv) CDBI大於50%；

(B) 從30%重量至95%重量的至少一種填料；和

(C) 從0.1%重量至少於10%重量之至少一種官能化的聚乙烯。本文所用所有百分率是重量%，基於總配方重量。

理想地，本發明中用於聚乙烯組合物之均勻的乙烯/ α -烯烴共聚物是一基本上線型的乙烯聚合物，更理想是一基本上線型的乙烯和C₃-C₂₀ α -烯烴之共聚物。

本發明之聚乙烯組合物適用於地磚和護板應用中，由於它們具良好抗磨損性、抗壓痕性、撓曲性、衝擊強度和填料持容量。更者，本發明的聚乙烯組合物基本上不含鹵素，不需增塑劑的存在來達成所述之優點。

本發明中適用於生成聚乙烯組合物之均勻的乙烯/ α -烯烴是一均勻分枝的共聚物。即，共聚物之 α -烯烴共聚單體是無規分布在各給定的共聚物分子內，使基本上所有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (4)

共聚物分子有相同的乙烯／共聚單體比率。用於形成本發明的聚乙烯組合物之均勻的乙烯／ α -烯烴共聚物基本上缺乏一非短鏈分枝的聚合物部分，它是由升溫溶析分餾(TREF)技術測量的“高密度”部分。

乙烯／ α -烯烴共聚物之均勻性可典型地由SCBDI(短鏈分枝分布指數)或CDBI(組成分布分枝／寬度指數)來描述，並定義為共聚單體含量為中項總莫耳共聚單體含量之50%的聚合物分子之重量百分率。聚合物之CDBI從已知技術所得數據可以計算，諸如，例如升溫溶析分餾(本文縮寫為“TREF”)，如述於，例如，Wild等人，Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.，卷20，41頁(1982)，美國專利第4,798,081 (Hazlitt等人)、美國專利第5,008,204 (Stehling等人)，美國專利第5,246,783 (Spenadel等人)，美國專利第5,322,728 (Davey等人)，美國專利第4,798,081 (Hazlitt等人)、或美國專利第5,089,321 (Chum等人)。用於本發明的聚乙烯組合物的均勻乙烯／ α -烯烴共聚物之SCBDI或CDBI是大於50%，理想地大於70%，特別是大於90%。

用於形成本發明組合物之均勻乙烯／ α -烯烴共聚物之密度(依照ASTM D-792測量)，通常至少為0.85 g/cm²，理想地至少為0.86 g/cm³。均勻乙烯／ α -烯烴共聚物之密度同樣地通常小於0.95 g/cm³，理想地小於0.92 g/cm³，更理想是小於0.91 g/cm³，而最理想是小於0.905 g/cm³。

適用於本發明聚乙烯組合物之均勻乙烯／ α -烯烴共

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明 (5)

聚物的分子量可按照ASTM D-1238，條件190℃／2.16 kg(以前稱為“條件(E)”，並也稱為I₂)用熔化指數測量來方便地標示。熔化指數反比於聚合物的分子量，雖其關係並非線型。均勻地分枝的乙烯／α-烯烴共聚物之熔化指數通常至少為0.1克／10分鐘(g/10 min.)，理想地至少為1克／10分鐘。均勻分枝的乙烯／α-烯烴共聚物之熔化指數典型地小於175克／10分鐘，理想地小於100克／10分鐘。

均勻的乙烯／α-烯烴共聚物的分子量分佈可用凝膠滲透層析術(GPC)來分析，以裝有混合多孔性柱的Waters 150℃高溫層析單元，在系統溫度為140℃中操作。溶劑為1,2,4-三氯苯，用其製備注射用的0.3%重量之試樣溶液。流速為1.0毫升／分鐘，注射量為100微升。

分子量的測定是用窄分子量分布的聚苯乙烯標準(得自Polymer Laboratories)並與它們的溶析體積聯用來推算。當量聚乙烯分子量之測定是用聚乙烯和聚苯乙烯的適當Mark-Houwink係數(述於Williams and Ward, Journal of Polymer Science, Polymer Letters, 卷6 (621) 1968)來推衍下列等式：

$$M_{\text{聚 乙 烯}} = a * (M_{\text{聚 苯 乙 烯}})^b$$

在此等式中，a=0.4316而b=1.0，重均分子量M_w和數均分子量M_n，依照下列方程式的一般形式計算：

$M_j = (\sum w_i (M_{ij}))_j$ ；其中w_i是從GPC柱在組分i溶析的分子量為M_i之分子的重組分，而當計算M_w時j=1，當計算

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (6)

M_n 時， $j=-1$ 。

均勻乙烯／ α -烯烴共聚物之分子量分布(M_w/M_n)是小於3.5，理想地小於2.8，而更理想是小於2.2。均勻乙烯／ α -烯烴共聚物之分子量分布(M_w/M_n)典型地至少為1.8，理想者至少為1.9。均勻的乙烯／ α -烯烴共聚物最理想的分子量分布約為2。

均勻的乙烯／ α -烯烴共聚物可以是一均勻分枝的線型聚合物或一基本上線型的聚合物，以基本上線型的聚合物為理想。均勻分枝的線型乙烯／ α -烯烴共聚物述於USP 3,645,992 (Elston)，並可購自Exxon Chemical Company，商標為Exact，和可購自Mitsui Petrochemical Company，商標為Tafmer。基本上為線型的乙烯／ α -烯烴共聚物揭露並申請專利於美國專利第5,272,236 (Lai等人)和5,278,272 (Lai等人)，並可購自The Dow Chemical Company，商標為Affinity。

“基本上線型”的乙烯／ α -烯烴共聚物在此術語的傳統意義上，不是“線型的”聚合物，如用來描述線型低密度聚乙烯(齊格勒聚合的線形低密度聚乙烯(LLDPE))。用來敘述高度分枝的聚合物諸如低密度聚乙烯(LDPE)，之術語“基本上線型的”共聚物，也不是。

基本上線型的乙烯／ α -烯烴共聚物(“SLEP”等)之特徵是它的主鏈上以0.01長鏈分枝／1000碳至3長鏈分枝／1000碳取代，更理想是從0.01長鏈分枝／1000碳至1長鏈分枝／1000碳，更特別是從0.05長鏈分枝／1000碳至1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (7)

長鏈分枝／1000碳。長鏈分枝在本文中的定義是鏈長至少為6個碳，長度超過就不能用 ^{13}C 核磁共振(NMR)譜辨別。長鏈分枝能約有聚合物主鏈長度相等之長度。

長鏈分枝可能以 ^{13}C NMR譜測定，而用Randall法(Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 285-297頁)來定量。

作為實用，目前的 ^{13}C 核磁共振譜不能測定超過6個碳原子的長鏈分枝之長度。然而，有其它已知的技術能用來測定在乙烯聚合物，包括乙烯／1-辛烯共聚物中長鏈分枝的出現。這二種方法是凝膠滲透層析法與低角度雷射光散射偵測器結合(GPC-LALLS)和凝膠滲透層析法與差示黏度計偵測器結合(GPC-DV)。使用這些技術作長鏈分析偵測和其支持理論在文獻中已有論證。參，例，Zimm, G.H.和Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949)和Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) 103-112頁。

A. Willem deGroot和P. Steve Chum，二人皆為The Dow Chemical Co.，在1994年10月4日，在St. Louis, Missouri舉行的Federation of Analytical Chemistry的Spectroscopy Society (FACSS)大會中，提出數據示範了GPC-DV是一有用技術來定量在SLEP中出現的長鏈分枝。特別是，deGroot和Chum發現在均勻SLEP試樣中，以Zimm-Stockmayer等式測量的長鏈分枝之程度與以 ^{13}C NMR測量的長鏈分枝程度有良好之關係。

DeGroot和Chum更進一步發現辛烯的出現並不改變聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

乙烯試樣在溶液中的流體體積，如此，藉知道辛烯在試樣中的莫爾百分率，可以說明屬辛烯短鏈分枝而增加的分子量。藉消除由1-辛烯短鏈分枝特性對分子量增加的貢獻，deGroot和Chum指出GPC-DV可用來定量在基本上為線型的乙烯／辛烯共聚物中長鏈分枝的程度。

deGroot和Chum也指出 $\text{Log}(I_2, \text{熔化指數})$ 對藉GPC-DV測定的 $\text{Log}(\text{GPC重均分子量})$ 之函數作圖，闡明了SLEP的長鏈分枝方面(但不是長鏈分枝之程度)與高壓高度分枝的低密度聚乙烯(LDPE)是可相比的，但與用齊格勒型催化劑，諸如鈦複合物和製造均勻聚合物的一般催化劑，諸如鈐和鈳複合物生產的乙烯聚合物有明顯區別。

對乙烯／ α -烯烴共聚物，長鏈分枝較短鏈分枝長，是從 α -烯烴結合入聚合物主鏈所造成的結果。在發明中所用的在基本上為線型的乙烯／ α -烯烴共聚物中出現長鏈分枝的經驗效果顯明為增強的流變性質，它在本文中以氣體擠製流變學(GER)結果和／或熔流， I_{10}/I_2 之增加來定量和表示。

相反於術語“基本上為線型的”，術語“線型的”意指聚合物缺乏可測量或可呈現的長鏈分枝，即，聚合物平均被取代是小於0.01長鏈分枝／1000碳。

SLEP的進一步特徵為：

(a) 熔流比率， $I_{10}/I_2 > 5.63$ ，

(b) 分子量分布， M_w/M_n ，以凝膠滲透層析法測定，

並由下列等式定義：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

$$(M_w/M_n) < (I_{10}/I_2) - 4.63,$$

(c) 氣體擠製流變學對SLEP其表面熔裂開始的臨界切變率比一線型的乙烯聚合物表面熔裂開始的臨界切變率至少大50%，其中SLEP和線型乙烯聚合物包括相同的共聚單體，線型乙烯聚合物之 I_2 ， M_w/M_n 和密度在SLEP的百分之十以內，而其中SLEP和線型乙烯聚合物的臨界切變率分別用一氣體擠製流性計在相同的熔化溫度測量，和

(d) 在-30和150°C之間有單一的示差掃描熱量計，DSC，熔化峰。

關於熔裂的臨界切變率和臨界切變力和其它流變性能，諸如流變加工指數(PI)之測定，是用一氣體擠壓流變計(GER)來進行。氣體擠壓流變計由M. Shida, R.N. Shroff和L.V. Cancio述於Polymer Engineering Science, Vol. 17, No. 11, p. 770 (1977)，和John Dealy的“Rheometers for Molten Plastics”，由Van Nostrand Reinhold Co. (1982)出版，pp. 97-99。GER實驗是在溫度為190°C，氮壓力在250至5500 psig (1.7至38 MPa)之間進行，使用一0.0754 mm直徑，20:1長度對直徑(L/D)模，入口角度為180度。對本文所述的基本上線型之乙烯聚合物，PI是材料的表現黏度(單位仟泊)，以GER在表現切變力為 2.15×10^6 達因/平方公分(0.21 MPa)測量。用於本發明的基本上線型之乙烯聚合物包括乙烯共聚物，其PI在0.01仟泊至50仟泊範圍內，理想者為15仟泊或以下。本文所用基本上線型之乙烯聚合物之PI是小於或等於線型乙烯聚合物(一齊格勒聚合的聚合物或一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

線型均勻分枝的聚合物，如Elston在美國專利第3,645,992中所述)的PI之70%，其 I_2 ， M_w/M_n 和密度，各在基本上線型的乙烯聚合物之百分之十以內。

基本上線型的乙烯聚合物之流變行為也能以Dow流變指數(DRI)來表徵，它表示一聚合物之“長鏈分枝結果之歸一化鬆馳時間”(參S. Lai和G.W. Knight ANTEC '93 Proceedings, INSITE™ Technology Polyolefins (SLEP)-New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene α -Olefin Copolymers, New Orleans, La., May 1993)。DRI值範圍從沒有任何可測量的長鏈分枝的聚合物為0(諸如，Tafmer™, Mitsui Petrochemical Industries的產品，和Exact™, Exxon Chemical Company的產品)至約15，並與熔化指數無關。通常，對低至中壓力乙烯聚合物(特別是較低密度)，DRI提供了熔化彈性和高切變流動性之間的改良關係，相對於與熔流率所作相同嘗試之相互關係。對適用於本發明之基本上線型的乙烯聚合物，DRI理想地至少為0.1，而特別是至少為0.5，而最特別是至少為0.8。DRI可從下列等式計算：

$$DRI = (3652879 * \tau_0 1.00649 / \eta_0 - 1) / 10$$

其中 τ_0 是材料之特徵鬆馳時間，而 η_0 是材料之零切變黏度。和 η_0 二者是Cross等式之“最佳湊合”值，即，

$$\eta / \eta_0 = 1 / (1 + (\gamma * \tau_0)^{1-n})$$

其中n是材料的冪函數式指數，而 η 和 γ 分別是測量的黏度和切變率。用一流變機械分光儀(RMS-800)來獲得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

黏度和切變率數據測定之基線，在160°C動力掃過模式從0.1至100弧度／秒和氣體擠製流變計(GER)在擠製壓力從1,000 psi至5,000 psi (6.89至34.5 MPa)，它對應於切變力從0.086至0.43 MPa，用一0.0754 mm直徑，20:1 L/D模在190°C。可以從140至190°C來進行特定的材料測定，如對熔化指數變化所要求的。

用表現切變力對表現切變率作圖來鑑定熔裂現象和定量乙烯聚合物之臨界切變率和臨界切變力。依據Ramamurthy在Journal of Rheology, 30(2), 337-357, 1986，在某一臨界流速以上，觀察到擠製物的不規則性，廣泛地分成二主要類型：表面熔裂和整體熔裂。

表現熔裂發生在表現穩定流動情況中，而詳細範圍是從失去鏡面膜光澤至更嚴重形式的“鯊魚皮”。在此，如用上述GER測定，表面熔裂開始(OSMF)之特徵在於開始失去擠製體光澤，其對擠製體的表面粗糙度僅能藉放大40倍偵測到。對基本上線型的乙烯聚合物在開始表面熔裂時的臨界切變率比基本上有相同 I_2 和 M_w/M_n 的線型乙烯聚合物在開始表面熔裂時的臨界切變率至少大50%。

整體熔裂發生在不穩定擠製流動情況中，而詳細範圍是由規則的(粗糙和平滑交替、螺旋的、等)至無規的畸變。商業上可接受的，使膜、塗料和模製品有最佳性能表現，表面缺陷若不能避免，也必須減至最低。對基本上線型的乙烯聚合物在開始總熔裂時的臨界切變應力，特別是那些具密度大於0.910 g/cm³，應用在本發明中的，是大於4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

$\times 10^6$ 達因／平方厘米(0.4 MPa)。

已知基本上線型乙烯聚合物具優異加工性能，縱使有一相當窄的分子量分布(即， M_w/M_n 比率通常小於2.5)。更者，不像均勻的和不均勻分枝的線型乙烯聚合物，基本上線型的乙烯聚合物之熔流率(I_{10}/I_2)能不隨分子量分布 M_w/M_n 變化。為此，本發明聚合物組合物之聚合物(A)理想地是一基本上線型的乙烯聚合物。

用於形成本發明乙烯組合物之均勻的乙烯／ α -烯烴共聚物(interpolymer)典型地是乙烯和至少一個 C_3 - C_{20} α -烯烴和／或 C_4 - C_{18} 二烯烴之一共聚物，理想地是乙烯和至少一個 C_3 - C_{20} α -烯烴的共聚物，更理想是乙烯和一 C_4 - C_8 α -烯烴的共聚物，而最理想是乙烯和1-辛烯的共聚物。本文所用術語“共聚物”(interpolymer)是指一共聚物(copolymer)，或一個三聚物(terpolymer)，或其類。即，至少一個其它共聚單體與乙烯經聚合來製成共聚物(interpolymer)。理想的共聚單體包括 C_3 - C_{20} α -烯烴，特別是丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和1-癸烯，更理想是1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯，而更理想是1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯，和最理想的是1-辛烯。

用於本發明的乙烯組合物中乙烯／ α -烯烴共聚物之量依賴於結果組合物所預期之物理性能，和包括在組合物中官能化的聚乙烯之量。然而，通常本發明組合物包含至少5%重量，理想地至少10%重量之均勻的乙烯／ α -烯烴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

共聚物。典型地，本發明組合物包括不超過70%重量，理想地不超過50%重量，而更理想不超過30%的均勻乙烯/ α -烯烴共聚物。

本發明的發明性聚乙烯組合物包含填料。所用的填料類型之選擇是基於最終產品所預期的物理性能。填料之實例包括碳酸鈣、硫酸鋇、重晶石、玻璃纖維和粉末、金屬粉末、鋁礬土、水滑石的鋁礬土、黏土、碳酸鎂、硫酸鈣、矽石或玻璃、熏黑的矽石、滑石、碳黑或石墨、飛灰、水泥粉、長石、霞石、氧化鎂、氧化鋅、矽酸鋁、矽酸鈣、二氧化鈦、鈦酸鹽、玻璃微球粒、白堊、和其混合物。理想的填料是碳酸鈣、硫酸鋇、滑石、矽石/玻璃、鋁礬土和二氧化鈦，和其混合物。最理想的填料是碳酸鈣，在工業上可用的是石灰石和岩粉。

同樣的，填料可屬於已知為防燃填料的填料。防燃填料之實例包括氧化銻、氧化十溴化聯苯、三水合礬土、氫氧化鎂、硼酸鹽、和鹵化物。在這些防燃填料中，三水合礬土和氫氧化鎂為理想的。

其它雜項填料包括木纖維/粉末/碎片，研磨的米殼，棉花、澱粉、玻璃纖維、合成纖維(諸如，聚烯烴纖維)，和碳纖維。

在本發明聚乙烯組合物中填料出現的量之選擇乃基於最後應用之要求。典型地，本發明聚乙烯組合物包含至少30%重量，理想地至少50%重量，更理想至少為70%重量，而最理想是超過75%重量之填料。典型地本發明的聚乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

烯組合物包含不超過95%重量，理想地不超過90%重量之填料。本發明聚乙烯組合物能容納如此高的填料程度而不會遭遇相應的物理性能之損失。

本發明聚乙烯組合物進一步包含至少一個官能化的聚乙烯。本文中術語“官能化的聚乙烯”意指一聚乙烯，在其聚合物結構中結合了至少一個官能基。官能基之實例可包括，例如，烯鍵不飽和的單和雙官能羧酸、烯鍵不飽和單和雙官能羧酸酐、其鹽和其酯。這類官能基可接枝至一乙烯均聚物或一乙烯/ α -烯烴共聚物上，或它可與乙烯和一具選擇附加的共聚單體共聚合來形成乙烯，具官能度的共聚單體和具選擇性其它共聚單體的一共聚物。

通常，這類官能化的聚乙烯可包括：乙烯和烯鍵不飽和羧酸，諸如丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物；乙烯和羧酸酯，諸如醋酸乙烯酯之共聚物；以一不飽和羧酸或一羧酸酐，諸如馬來酸酐，接枝的聚乙烯。這類官能化的聚乙烯之特定例包括，乙烯／醋酸乙烯酯共聚物(EVA)，乙烯／丙烯酸共聚物(EAA)，乙烯／甲基丙烯酸共聚物(EMMA)，從其之鹽(離子單體)，以馬來酸酐(MAH)接枝的各種聚乙烯，諸如MAH-接枝的高壓力低密度聚乙烯，不勻分枝的線型乙烯/ α -烯烴共聚物(通常被指為線型低密度聚乙烯和超低密度聚乙烯)，均勻分枝的線型乙烯/ α -烯烴共聚物，基本上線型的乙烯/ α -烯烴共聚物和高密度聚乙烯(HDPE)。將官能基接枝到聚乙烯上的方法述於，例如美國專利第4,762,890，第4,927,888，或第4,950,541號。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

二個理想的官能化聚乙烯能理想地用以生成本發明組合物的的是乙烯／丙烯酸共聚物和馬來酸酐接枝的聚乙烯。更理想的官能化聚乙烯是乙烯／丙烯酸共聚物，馬來酸酐接枝的基本上線型之乙烯／ α -烯烴共聚物，和馬來酸酐接枝的高密度聚乙烯。

可改變在官能的聚乙烯中出現的官能基之量。典型地，在一接枝型官能化的聚乙烯中出現的官能基(例如，在一馬來酸酐接枝的聚乙烯中馬來酸酐含量)之程度，理想地至少為0.1%重量，更理想至少為0.5%重量。在一接枝型官能化的聚乙烯中出現的官能基之量典型地少於10%重量，更理想是少於5%重量，而最理想是少於3%重量。相反地，在一共聚物型官能化之聚乙烯中出現的官能基(例如，在一乙烯丙烯酸共聚物中丙烯酸含量)典型地至少為1.0%重量，理想地至少為5%重量，而更理想至少為7%重量。在一共聚物型官能化的聚乙烯中出現的官能基之量典型地少於40%重量，理想地少於30%重量，而更理想是少於25%重量。

官能化的聚乙烯之熔化指數(I_2)可被改變，除非到達對發明的組合物有不可接納會影響其加工性和影響最終產品物理性能的程度。通常，官能化的聚乙烯之熔化指數至少為0.1 g/10 min，理想者至少為0.2 g/10 min。通常，官能化的聚乙烯之熔化指數不超過500 g/10 min，更理想是不超過350 g/10 min。

在本發明聚乙烯組合物中出現的官能化聚乙烯之量，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

典型地至少為0.1%重量，理想地至少為0.5%重量，而更理想至少為1.0%重量。在本發明聚乙炔組合物中出現的官能化聚乙炔之量典型地不超過10%重量，理想地不超過5%重量，而最理想是不超過3%重量。

本發明的聚乙炔組合物中能包含任何已知的添加物，至它們對應用者所發現的增強之配方性能不會有干擾的程度。通常使用於聚烯烴組合物中任何添加物，例如，交鏈劑，抗氧化劑(例如，硬脂酸鈣，受阻的酚，諸如Irganox™ 1010由Ciba Geigy Corp.製造、亞磷酸鹽，諸如Irgafos™ 168，也由Ciba Geigy Corp.製造)，防火劑、熱穩定劑、紫外吸收劑、抗靜電劑、防滑劑、賦黏劑、蠟、油、加工輔劑、發泡劑、染料、顏料和其類也能包括在組合物中。理想的添加物包括，例如，硬脂酸鈣、Irgafos™ 168和Irganox™ 1010。

本發明的聚乙炔組合物可藉任何習用方法來生成，諸如將各別組分摻合，繼而熔化混合，或在一分開的擠壓機(例如，一Banbury混合器、一Haake混合機、一Brabender內部混合機、或一雙螺旋擠壓機)預熔混合。

本發明的聚乙炔組合物也可使用工業中通常可用的任何儀器來形成預期的形狀。例如，可將聚乙炔組合物送入製造物件的一儀器，應用這類單元操作，如壓縮模製、注射模製、成片擠製、帶狀壓製、滾筒碾磨、和／或研光，來製成護板或瓷磚結構體。

下列諸例僅作闡明目的，不當作為對本說明書或申請

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

專利範圍之限制。除非另有說明，所有百分率和份數皆為重量。

表1所示聚合物組分乃用於各例中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表1

材料	類 型	熔化指數 (克/10分鐘)	密度 (克/立方公分)	I_{10}/I_2	添 加 物	官能度
A	基本上線型的乙烯/辛烯共聚物	1.0	0.902	9.0	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	無
B	基本上線型的乙烯/辛烯共聚物	1.0	0.885	7.5	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	無
C	基本上線型的乙烯/辛烯共聚物	1.0	0.871	7.6	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	無
D	基本上線型的乙烯/辛烯共聚物	6.0	0.900	7.5	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	無
E	基本上線型的乙烯/辛烯共聚物	4.0	0.880	無數據	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	無
F	基本上線型的乙烯/辛烯共聚物	5.0	0.871	7.5	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	無
G	基本上線型的乙烯/辛烯共聚物	10.0	0.900	無數據	1250 ppm CaSt/500 ppm Irganox 1076/800 ppm PEPQ	無
H	基本上線型的乙烯/辛烯共聚物	10.0	0.871	7.0	800 ppm PEPQ	無
I	馬來酸酐接枝的線型高密度之 乙烯/辛烯共聚物	2.5	0.955	不適用		1.0%馬來酸酐
J	馬來酸酐接枝的基本上線型之乙 烯/辛烯共聚物	0.4	0.871	不適用	200 ppm Irganox 1010	1.0%馬來酸酐
K	乙烯丙烯酸共聚物	300	0.960	不適用		20%丙烯酸酐
L	乙烯丙烯酸共聚物	5	0.960	不適用	200 ppm Irganox 1010	9.7%丙烯酸酐

五、發明說明 (18)

A7
B7

五、發明說明 (19)

表1中，CaSt指硬脂酸鈣、Irganox 1076是一受阻的酚穩定劑，購自Ciba Geigy，而PEPQ指四個(2,4-二-叔丁基)-4,4'-聯苯二次膦酸酯(購自Clariant Corporation)。

在例I情況中，由接枝1.2%馬來酸酐至密度為0.955 g/cm³，I₂為25 g/10 min，和I₁₀/I₂為6.5的一線型高密度聚乙烯上來製備聚合物。在例J情況中，由接枝1.2%馬來酸酐至密度為0.871 g/cm³，I₂為1 g/10 min，和I₁₀/I₂為7.6的一基本上為線型的乙烯／辛烯共聚物上來製備聚合物。

比較例1

將15%重量的聚合物A，它是密度為0.902 g/cm³、熔化指數(I₂)為1.0 g/cm³，分子量分布(M_w/M_n)為2.0的乙烯和辛烯-1之共聚和85%重量的CaCO₃型填料(該填料包括相等重量比例的Pfizer ATF-40石灰石和Georgia Marble Rockdust的摻合物)加入Banbury型混合機內(farrel Banbury BR混合機，有1573 cm³室)，以轉子操作的速率是使室溫度達300至350°F(149至177°C)來摻合2分鐘。然後從Banbury混合機中倒出混合的材料，將之送入直徑為6吋(15 cm)和寬度為12吋(30 cm)，表面溫度設在350°F(177°C)的滾筒碾磨中。在180度圈取下一片或使圈轉至540度後再取下。然後將片切割並用Pasadena Hydraulic Incorporated (PHI)製造的水壓機壓模製成厚度為0.125吋(0.318 cm)、寬度為12吋(30.5 cm)和長度為12吋的平板。水壓機的操作是400°F(204°C)在一預熱模式在最低壓3分鐘，然後壓力增至15噸(1.36×10⁴ kg)2分鐘。然後從加熱中移出平板，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

10⁴ kg)中冷卻3分鐘。

依照ASTM D-638，型C來測量能力性能。壓縮模製平板的硬度蕭耳A和蕭耳D是用一硬度測試器依照ASTM D-2240來測量。張力性能和硬度數據總結於表2中。

用下述步驟對壓縮模製平板進行一心軸試驗。平板切割成寬2吋(5.1 cm)、長6吋(15.2 cm)的長條。長條在一系列不同直徑的管，或心軸上彎曲直至長條斷裂。記錄對應斷裂的直徑作為心軸彎曲，或撓曲率。撓曲性數據總結在表2中。在表中，“no”表示彎曲甚至高達180度也不發生斷裂。

用下列步驟在長條上進行壓痕試驗。一140磅(63.6公斤)砝碼經由一直徑0.178吋(0.7 mm)圓柱形腳加在長條上10分鐘，測量其最初的壓痕。在60分鐘後測量剩餘壓痕。壓痕深度量至最接近之密耳(0.001吋(0.03 mm))。對剩餘壓痕，若圓柱壓痕腳在表面上造成永久的傷痕或損害，給試驗的評級為失敗。結果總結在表2內。

比較例2至7

重覆基本上相同於述於對應的比較例1之步驟，使用乙烯和辛烯共聚物，其熔化指數和密度參考表1，並列於表2中。結果總結於表2中。這些例是為作比較而非申請專利的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

記

表 2

比較例 編號	配 方	最終抗張 強度 (kg/cm ²)	最終延長率 (%)	硬度 (蕭耳D)	心軸彎曲 直徑 (cm)	開始壓痕 (0.001吋 (mm))	剩餘壓痕 (0.001吋 (mm))
1	15% A/85%填料	62.6	8	65	5.1	7 (0.18)	1 (0.03)
2	15% B/85%填料	23.6	220	50	不斷裂	-	-
3	15% C/85%填料	14.8	700	43	不斷裂	>125 (>3)	失敗
4	15% D/85%填料	38.7	14	59	2.5	13 (.33)	失敗
5	15% F/85%填料	14.5	400	43	不斷裂	>125 (>3)	失敗
6	15% G/85%填料	31.6	10	61	1.3	16 (0.4)	失敗
7	15% H/85%填料	47.1	15	45	不斷裂	>125 (>3)	失敗

* 縮寫(單位)

Comp. Ex. No. : 比較例編號
MI : 溶化指數(克／10分鐘)
Dens : 密度(克／立方公分)
Ult. Tens : 最終抗張強度(公斤／平方公分)
Elong. : 最終延長率(%)
Initial Indent. : 最初壓痕(0.001吋(毫米))
Residual Indent. : 剩餘壓痕(0.001吋(毫米))

五、發明說明 (21)

五、發明說明 (22)

例 8-13

基本上重覆比較例 1 之步驟，除了所用的 15% 聚合物 A 是以一摻合物取代，摻合物為 10% 重量馬來酸酐 (MAH) 接枝的高密度線型聚乙烯，接枝前的熔化指數 (I_2) 為 25 g/10 min，密度為 0.955 g/cm³，並有 1.0% 重量 (基於高密度線型聚乙烯的重量) 的馬來酸酐含量，與 90% 重量基本上線型的乙烯 / 1-辛烯共聚物，其熔化指數和密度參照表 1 並列於表 3。結果總結於表 3 中。

例 14

基本上重覆例 1 之步驟，除了所用的 15% 聚合物 A 是以一摻合物取代，摻合物為 20% 重量之馬來酸酐接枝的高密度線型聚乙烯，它在接枝前之熔化指數 (I_2) 為 25 g/10 min，密度為 0.955 g/cm³，並有 1.0% 重量 (基於高密度線型聚乙烯之重量) 之馬來酸酐含量，和 80% 重量之基本上線型的乙烯 / 1-辛烯共聚物，其熔化指數和密度參表 1 並列於表 3。結果總結於表 3 中。

例 15

基本上重覆例 1 之步驟，除了所用的 15% 聚合物 A 以一摻合物取代，摻合物是 20% 重量的一馬來酸酐接枝的基本上線型的乙烯 / 1-辛烯共聚物 (即，一基本上線型的聚乙烯，在接枝前的熔化指數 (I_2) 為 0.4 g/10 min，密度為 0.871 g/cm³，而馬來酸酐含量為 1.0% 重量)，和 80% 重量之基本上線型的乙烯 / 1-辛烯共聚物，其熔化指數和密度參表 1 並列於表 3 中。結果總結在表 3 內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表 3

比較例 編號	配 方	最終抗張 強度 (kg/cm ²)	最終延長率 (%)	硬度 (蕭耳D)	心軸彎曲 直徑 (cm)	開始壓痕 (0.001吋 (mm))	剩餘壓痕 (0.001吋 (mm))
8	13.5% C/1.5% I/ 85%填料	79.8	19	60	2.5	7 (0.18)	1 (0.03)
9	13.5% D/1.5% I/ 85%填料	113.2	13	70	2.5	7 (0.18)	3 (0.08)
10	13.5% E/1.5% I/ 85%填料	91.8	20	65	2.5	7 (0.18)	0 (0)
11	13.5% F/1.5% I/ 85%填料	71.0	18	60	2.5	12 (0.3)	3 (0.08)
12	13.5% G/1.5% I/ 85%填料	109.7	9	67	2.5	9 (0.2)	4 (0.1)
13	13.5% H/1.5% I/ 85%填料	73.5	29	60	1.3	15 (0.38)	失敗
14	12.0% H/3.0% I/ 85%填料	81.6	45	60	不斷裂	12 (0.3)	3 (0.08)
15	12.0% H/3.0% J/ 85%填料	68.9	73	59	不斷裂	12 (0.3)	4 (0.1)

* 縮寫與在表1中所示相同。

五、發明說明 (23)

五、發明說明 (24)

例 16 至 21

基本上重覆比較例 1 之步驟，除了所用的 15% 聚合物 A 以一摻合物取代，摻合物為 10% 重量馬來酸酐接枝的基本上線型之乙烯／1-辛烯共聚物，接枝前的熔化指數為 0.4 g/10 min，密度為 0.871 g/cm³並有馬來酸酐含量為 1.0% 重量，與 90% 重量的乙烯和辛烯共聚物，其熔化指數和密度參表 1。結果總結於表 4。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

表 4

比較例 編號	配 方	最終抗張 強度 (kg/cm ²)	最終延長率 (%)	硬度 (蕭耳D)	心軸彎曲 直徑 (cm)	開始壓痕 (0.001吋 (mm))	剩餘壓痕 (0.001吋 (mm))
16	13.5% A/1.5% J/ 85%填料	116.4	14	71	2.5	3 (0.08)	1 (0.03)
17	13.5% C/1.5% J/ 85%填料	71.0	33	58	不斷裂	6 (0.15)	1 (0.03)
18	13.5% D/1.5% J/ 85%填料	112.5	14	71	2.5	3 (0.08)	0 (0)
19	13.5% F/1.5% J/ 85%填料	64.3	45	59	不斷裂	15 (0.38)	3 (0.08)
20	13.5% G/1.5% J/ 85%填料	86.5	8	67	5.1	4 (0.1)	1 (0.03)
21	13.5% H/1.5% J/ 85%填料	59.1	23	58	不斷裂	18 (0.46)	失敗

* 縮寫與在表1中所示相同。

五、發明說明 (25)

A7
B7

五、發明說明 (26)

例 22 至 33

基本上重覆例 1 的步驟，除了用一摻合物來代替乙烯和辛烯的共聚物，摻合物是乙烯和丙烯酸共聚物，與乙烯和辛烯的共聚物，熔化指數和密度參表 1 並列於表 5 中。結果總結於表 5 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

表 5

比較例 編號	配 方	最終抗張 強度 (kg/cm ²)	最終延長率 (%)	硬度 (蕭耳D)	心軸彎曲 直徑 (cm)	開始壓痕 (0.001吋 (mm))	剩餘壓痕 (0.001吋 (mm))
22	13.5% A/1.5% K/ 85%填料	117.42	12	69	5.1	⁴ (0.1)	² (0.05)
23	12.0% A/3.0% K/ 85%填料	136.75	8	75	10.2	⁴ (0.1)	¹ (0.03)
24	10.5% A/4.5% K/ 85%填料	160.31	5	80	12.7	³ (0.08)	¹ (0.03)
25	13.5% A/1.5% L/ 85%填料	142.03	7	74	7.6	² (0.05)	⁰ (0)
26	12.0% A/3.0% L/ 85%填料	149.41	8	76	12.7	¹ (0.03)	¹ (0.03)
27	10.5% A/4.5% L/ 85%填料	149.41	9	76	7.6	³ (0.08)	¹ (0.03)
28	13.5% H/1.5% K/ 85%填料	59.76	25	58	1.3	²² (0.56)	失敗
29	12.0% H/3.0% K/ 85%填料	113.20	4	74	12.7	³ (0.08)	² (0.05)
30	10.5% H/4.5% K/ 85%填料	113.20	5	77	12.7	⁰ (0)	⁰ (0)
31	13.5% H/1.5% L/ 85%填料	61.87	19	59	1.3	²⁸ (0.7)	失敗
32	12.0% H/3.0% L/ 85%填料	80.15	9	67	2.5	⁶ (0.15)	² (0.05)
33	10.5% H/4.5% L/ 85%填料	121.64	5	73	7.6	⁴ (0.1)	¹ (0.03)

* 縮寫與在表1中所示相同。

五、發明說明 (27)

A7
B7

五、發明說明 (28)

如上所示，本發明的聚乙烯組合物表現了卓越的物理性能，諸如張力性能、抗壓痕、以簡單配方的填料持容量，使它們特別能適用於地板應用，特別是地磚和鋪地護板。

特別是，以上諸例闡述了本發明的聚乙烯組合物呈現良好的填料持守，即，超過75%填料。

本發明的聚乙烯組合物進一步呈現的剩餘壓痕值是低於20密耳(0.5 mm)，理想者小於10密耳(0.25 mm)，更理想者小於5密耳(0.13 mm)。

本發明的聚乙烯組合物進一步呈現最終抗張強度在50 kg/cm²以上，理想者大於60 kg/cm²，而最理想是大於100 kg/cm²。

本發明的聚乙烯組合物進一步有心軸彎曲直徑低於15 cm的良好撓曲性，理想者小於10 cm，而更理想是小於5 cm。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 含填料之聚乙烯組合物)

主題發明乃導向一聚乙烯組合物，包括從5至70%重量之一均勻的乙烯/ α -烯烴共聚物，從30至95%重量之至少一種填料，並有從0.1%重量至少於10%重量之至少一種官能化的聚乙烯。本發明的聚乙烯組合物呈現高抗張強度、高抗壓痕和填料持容量，特別適用作地磚和護板應用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱： FILLED POLYETHYLENE COMPOSITIONS)

The subject invention is directed to a polyethylene composition comprising from 5 to 70 weight percent of a homogeneous ethylene/ α -olefin interpolymer, from 30 to 95 weight percent of at least one filler, and from 0.1 weight percent to less than 10 weight percent of at least one functionalized polyethylene. The polyethylene compositions of the present invention exhibit high tensile strength, high indentation resistance and filler holding capacity, and are especially useful for floor tile and sheeting applications.



經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

第87102870號專利再審查案申請專利範圍修正本

第87102870號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：90年01月

1. 一種無增塑劑之聚乙烯組合物，其特徵在於包含：
 - (A) 從5%重量至70%重量之至少一個均勻的乙烯/ α -烯烴異種共聚物，其具：
 - (i) 密度從0.85 g/cm³至0.92 g/cm³，
 - (ii) 分子量分佈(M_w/M_n)小於3.5，
 - (iii) 熔化指數(I₂)從0.1克/10分鐘至175克/10分鐘，
 - (iv) CDBI大於50%；
 - (B) 從30%重量至95%重量之至少一填料；和
 - (C) 從0.1%重量至少於10%重量之至少一官能化的聚乙烯，其中該官能化係藉由在聚乙烯上接枝一不飽和的羧酸或一不飽和的羧酸酐而達成。
2. 如申請專利範圍第1項之聚乙烯組合物，其中乙烯/ α -烯烴異種共聚物是一基本上線型之乙烯聚合物。
3. 如申請專利範圍第1項之聚乙烯組合物，其中乙烯/ α -烯烴異種共聚物進一步特徵為具I₁₀/I₂從7至16。
4. 如申請專利範圍第1項之聚乙烯組合物，其中乙烯/ α -烯烴異種共聚物是乙烯和一C₃-C₁₀ α -烯烴的共聚物。
5. 如申請專利範圍第1項之聚乙烯組合物，其中該官能化聚乙烯是一乙烯的均聚物，或一乙烯和C₃-C₂₀ α -烯烴的共聚物。
6. 如申請專利範圍第1項之聚乙烯組合物，其中官能化的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

聚乙烯是一實質上線型的乙烯聚合物，在其上經接枝一不飽和羧酸或一不飽和羧酸酐而改質的。

7. 如申請專利範圍第1項之聚乙烯組合物，其中該官能化的聚乙烯是一實質上線型的乙烯聚合物，經在其上接枝馬來酸或為馬來酸酐而改質的。
8. 如申請專利範圍第1項之聚乙烯組合物，其中官能化的聚乙烯是乙烯和一共聚單體的一共聚物，該共聚單體係選自由不飽和羧酸和其鹽和其酯所構成之族群。
9. 一地板結構物，其特徵在於包括上述1-8項中任一項之聚乙烯組合物。
10. 依據申請專利範圍第9項之地板結構物，其中的地板結構物之形式是一瓷磚或一護板。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線